

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-244510

(P2004-244510A)

(43) 公開日 平成16年9月2日 (2004. 9. 2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

4 F 0 7 3

C 08 J 7/00

C 08 J 7/00

C E R A

4 J 0 0 2

C 08 K 3/34

C 08 J 7/00

C E Z

4 J 0 3 8

C 08 K 7/00

C 08 K 3/34

5 G 3 0 3

C 09 D 5/25

C 08 K 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-35729 (P2003-35729)

(22) 出願日

平成15年2月13日 (2003. 2. 13)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 赤穂 和則

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 米澤 光治

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

Fターム(参考) 4F073 AA06 BA23 BA27 BA31 BA32

BA33 BA34 BB01 EA01 EA11

EA31 EA53 EA54

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂シート、配線基板及びコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 高い絶縁性を有するとともに、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮すること  
ができる樹脂組成物、樹脂シート、配線基板、及びコーティング剤を提供する。

【解決手段】 樹脂熱可塑性樹脂又は熱硬化性の少なくとも1種からなる樹脂100重量部  
、層状珪酸塩0.1～100重量部、無機粉末10～150重量部からなる樹脂組成物で  
あって、前記樹脂組成物の誘電率が3.5以下、誘電正接が0.015以下、熱膨張率が  
50ppm/℃以下であることを特徴とする樹脂組成物、及び前記樹脂組成物からなる樹  
脂シート、配線基板及びコーティング剤。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部、無機粉末10～150重量部からなる樹脂組成物であって、前記樹脂組成物の誘電率が3.5以下、誘電正接が0.015以下、熱膨張率が50ppm/℃以下であることを特徴とする樹脂組成物。

## 【請求項2】

前記熱可塑性樹脂は、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、及びポリエステレイミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

## 【請求項3】

前記熱硬化性樹脂は、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、及びビスマレイミドトリアジン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

## 【請求項4】

前記層状珪酸塩は、モンモリロナイト、ヘクトライト、及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項5】

前記層状珪酸塩は、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有するものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項6】

前記無機粉末は、コージェライト、ウイレマイト、珪酸、フォルステライト、アノルサイト、及びウォーラストナイトからなる群より選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項7】

更に、非ハロゲン系の難燃剤0.1～100重量部を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項8】

前記難燃剤は、金属水酸化物であることを特徴とする請求項7に記載の樹脂組成物。

## 【請求項9】

広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散していることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項10】

50kW/m<sup>2</sup>の輻射加熱条件で30分加熱することによって得られた燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮した際の降伏点応力が4.9kPa以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

## 【請求項11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなることを特徴とする樹脂シート。

## 【請求項12】

表面が強酸又は酸化剤によって粗化されたものであることを特徴とする請求項11に記載の樹脂シート。

## 【請求項13】

分散前の層状珪酸塩の直径が0.5μm以下であることを特徴とする請求項11又は12

に記載の樹脂シート。

【請求項14】

分散前の無機粉末の直径が0.5  $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項11～13のいずれか1項に記載の樹脂シート。

【請求項15】

分散前の直径が0.5  $\mu$ m以上のモンモリロナイト、ヘクトライト、及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種の層状珪酸塩を含有する厚さ5  $\mu$ m以下の層と、分散前の層状珪酸塩の直径が0.5  $\mu$ m以下である層とからなることを特徴とする請求項11～14のいずれか1項に記載の樹脂シート。

【請求項16】

分散前の直径が2  $\mu$ m以下のコージェライト、ウイレマイト、珪酸、フォルステライト、アノルサイト、及びウォーラストナイトからなる群より選択される少なくとも1種の層状珪酸塩を含有する厚さ5  $\mu$ m以下の層と、分散前の直径が0.5  $\mu$ m以下の無機粉末を含有する層とからなることを特徴とする請求項11～15のいずれか1項に記載の樹脂シート。

【請求項17】

請求項11～16のいずれか1項に記載の樹脂シートからなる絶縁層を有することを特徴とする配線基板。

【請求項18】

請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなることを特徴とするコーティング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮する絶縁性の樹脂組成物、樹脂シート、配線基板、及びコーティング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、電子機器に用いられる多層プリント基板、ビルドアップ基板等の配線基板には絶縁材料として絶縁性の樹脂組成物が用いられている。

そこで、近年の配線基板の高密度化及び薄型化に伴って絶縁材料として用いられる樹脂組成物に対して、強度、低熱膨張性、耐熱性及び難燃性等の性能が求められている。

【0003】

特に、近年、高周波用の電気信号が配線基板に加わり、発熱やノイズを惹起する場合が増加してきているため、このような高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮し得る絶縁材料が求められている。

【0004】

また、工業用途に用いられる樹脂組成物は、環境に与える負荷が少ない原料から構成されるものが求められており、特に、成形用原料としては、成形加工時や燃焼時にダイオキシンを発生しないようにハロゲンを含有しない原料が望まれている。しかし、非ハロゲン原料は、耐熱性や寸法安定性等が不充分であるという問題があった。

【0005】

これに対して、エポキシ系樹脂を主成分とし、無機充填剤を添加した樹脂組成物を多層プリント基板に塗布することによって、高強度で熱膨張率が低い絶縁層を有する多層プリント基板を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献1）。

【0006】

【特許文献1】

特開2000-183539号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の製造方法によって製造される多層プリント基板では、強度を高め、熱膨張率を低下させるために、絶縁層には多量の無機充填剤を添加する必要がある、このため、絶縁層を薄膜化することは困難であるという問題があった。

【0008】

また、従来の樹脂組成物では誘電正接が高く、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮させることは困難であった。

【0009】

更に、一般通信用や車載用に用いられる配線基板は、高温高湿下や振動がひどい等の過酷な環境下で使用されることが多い。そのため、樹脂シートからなる配線基板と配線との密着性に優れていることが望まれている。しかし、上記問題点を解決しながら密着性にも優れた配線基板を得ることは困難であった。

【0010】

本発明は、上記問題に鑑み、高い絶縁性を有するとともに、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮することができる樹脂組成物、樹脂シート、配線基板、及びコーティング剤を提供することを目的とする。

【0011】

【問題を解決する手段】

上記問題を解決するため、請求項1に記載の発明は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂100重量部、層状珪酸塩0.1～100重量部、無機粉末10～150重量部からなる樹脂組成物であって、前記樹脂組成物の誘電率が3.5以下、誘電正接が0.015以下、熱膨張率が50ppm/℃以下であることを特徴とする樹脂組成物としている。

【0012】

また、請求項2に記載の発明は、前記熱可塑性樹脂は、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、及びポリエステルイミド系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物としている。

【0013】

また、請求項3に記載の発明は、前記熱硬化性樹脂は、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、及びビスマレイミドトリアジン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂組成物としている。

【0014】

また、請求項4に記載の発明は、前記層状珪酸塩は、モンモリロナイト、ヘクトライト、及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物としている。

【0015】

また、請求項5に記載の発明は、前記層状珪酸塩は、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有するものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物としている。

【0016】

また、請求項6に記載の発明は、前記無機粉末は、コージェライト、ウイレマイト、珪酸、フォルステライト、アノルサイト、及びウォーラストナイトからなる群より選択される少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物としている。

【0017】

また、請求項7に記載の発明は、更に、非ハロゲン系の難燃剤0.1～100重量部を含

有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物としている。

【0018】

また、請求項8に記載の発明は、前記難燃剤は、金属水酸化物であることを特徴とする請求項7に記載の樹脂組成物としている。

【0019】

また、請求項9に記載の発明は、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、かつ、一部又は全部の積層体が5層以下である層状珪酸塩が分散していることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物としている。

【0020】

また、請求項10に記載の発明は、50kW/m<sup>2</sup>の輻射加熱条件で30分加熱することによって得られた燃焼残渣を速度0.1cm/sで圧縮した際の降伏点応力が4.9kPa以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物としている。

【0021】

また、請求項11に記載の発明は、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる樹脂シートとしている。

【0022】

また、請求項12に記載の発明は、表面が強酸又は酸化剤によって粗化されたものであることを特徴とする請求項11に記載の樹脂シートとしている。

【0023】

また、請求項13に記載の発明は、分散前の層状珪酸塩の直径が0.5μm以下であることを特徴とする請求項11又は12に記載の樹脂シートとしている。

【0024】

また、請求項14に記載の発明は、分散前の無機粉末の直径が0.5μm以下であることを特徴とする請求項11～13のいずれか1項に記載の樹脂シートとしている。

【0025】

また、請求項15に記載の発明は、分散前の直径が0.5μm以上のモンモリロナイト、ヘクトライト、及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種の層状珪酸塩を含有する厚さ5μm以下の層と、分散前の層状珪酸塩の直径が0.5μm以下である層とからなることを特徴とする請求項11～14のいずれか1項に記載の樹脂シートとしている。

【0026】

また、請求項16に記載の発明は、分散前の直径が2μm以下のコージェライト、ウイレマイト、珪酸、フォルステライト、アノルサイト、及びウォーラストナイトからなる群より選択される少なくとも1種の層状珪酸塩を含有する厚さ5μm以下の層と、分散前の直径が0.5μm以下の無機粉末を含有する層とからなることを特徴とする請求項11～15のいずれか1項に記載の樹脂シートとしている。

【0027】

また、請求項17に記載の発明は、請求項11～16のいずれか1項に記載の樹脂シートからなる絶縁層を有することを特徴とする配線基板としている。

【0028】

また、請求項18に記載の発明は、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなることを特徴とするコーティング剤としている。

【0029】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の樹脂組成物は、樹脂、層状珪酸塩及び無機粉末によって形成されるものである。

【0030】

樹脂組成物を形成する樹脂は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなっている。

## 【0031】

樹脂組成物を形成する熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）系樹脂、ポリエーテルサルホン系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリエステルイミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリオキシメチレン系樹脂等が挙げられる。

なお、これらの熱可塑性樹脂は、常温で優れたゴム弾性を有する添加剤として列挙された熱可塑性エラストマーとは区別される。

また、本明細書において、例えば、（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを意味する。

## 【0032】

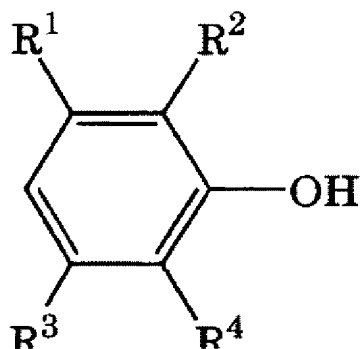
これらのうち、ポリフェニレンエーテル系樹脂、脂環式炭化水素系樹脂、熱可塑性ポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリアミドイミド系樹脂及びポリエステルイミド系樹脂等が好適に用いられる。これらの熱可塑性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0033】

熱可塑性樹脂として用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば、下記化学式（1）に示した構造を有するモノマーの重合又は酸化カップリング反応等によって得られる、ポリフェニレンエーテル系単独重合体又はポリフェニレンエーテル系の共重合体等が挙げられる。

## 【0034】

## 【化1】



(1)

## 【0035】

化学式（1）において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリル基、及びアルコキシル基よりなる群から選択される官能基を表す。これらのアルキル基、アラルキル基、アリル基及びアルコキシル基は、それぞれ官能基で置換されていてもよい。

## 【0036】

ポリフェニレンエーテルの単独重合体としては、例えば、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジエチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-プロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2，6-ジ-n-プロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-n-ブチル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-イソプロピル-1，4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1，4-フェニレン）エーテル等が挙げられる。

## 【0037】

また、ポリフェニレンエーテルの共重合体としては、例えば、上記のポリフェニレンエーテルの単独重合体に2, 3, 6-トリメチルフェノール等のアルキル三置換フェノール等を一部含有する共重合体や、これらのポリフェニレンエーテル共重合体に対して、更にスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上がグラフト共重合された共重合体等が挙げられる。

## 【0038】

また、この他のポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂を構成するモノマーの一部の官能基が無水マレイン酸基、グリシジル基、アミノ基、アリル基等の官能基の中から1種又は2種以上によって置換された樹脂等が挙げられる。

この樹脂は、官能基が置換された結果、置換前と同様に全体として熱可塑性の性質を示すものであればよく、この樹脂の構造の一部に架橋性の官能基が含まれていてもよい。なお、この場合には、架橋性の官能基が架橋した後でも樹脂の主鎖が鎖状等の構造をとることによって樹脂が熱可塑性の性質を示す必要がある。

これらのポリフェニレンエーテル系樹脂は、それぞれ単独で用いられてもよく、組成、成分、分子量等の異なるものが2種以上併用されてもよい。

このような官能基が置換されたポリフェニレンエーテル系樹脂を熱可塑性樹脂として用いると、官能基を架橋させることによって樹脂組成物に対してより高い力学的物性、耐熱性、寸法安定性等を付与することができる。

## 【0039】

なお、ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物であってもよい。ポリスチレン系樹脂としては、例えば、スチレンのみからなる単独重合体や、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、エチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーの1種又は2種以上との共重合体等が挙げられる。また、この他のポリスチレン系樹脂としては、スチレン系エラストマー等のスチレン誘導体を含有する樹脂との混合物が挙げられる。

ポリフェニレンエーテル系樹脂とポリスチレン系樹脂との混合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0040】

熱可塑性樹脂のひとつである脂環式炭化水素系樹脂としては、高分子鎖中に環状の炭化水素基を有する炭化水素系樹脂であれば特に限定されず、例えば、ノルボルネン系モノマーの単独重合体又は共重合体等の環状オレフィン等が挙げられる。これらの脂環式炭化水素系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0041】

環状オレフィンとしては特に限定されず、例えば、ノルボルネン、メタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノデカヒドロアントラセン、ジメタノデカヒドロアントラセン、トリメタノデカヒドロアントラセン、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロシクロペンタジエン、メタノオクタヒドロベンゾインデン、ジメタノオクタヒドロベンゾインデン、メタノデカヒドロベンゾインデン、ジメタノデカヒドロベンゾインデン、メタノオクタヒドロフルオレン、ジメタノオクタヒドロフルオレンやこれらの置換体等が挙げられる。これらの環状オレフィンは、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

環状オレフィンの置換体における置換基としては、例えば、炭化水素からなる官能基や極性を有する官能基が挙げられる。このような官能基としては、例えば、アルキル基、アルキリデン基、アリル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ピリジル基、ハロゲン原子等の公知の官能基が挙げられる。これらの置換基は単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0042】

環状オレフィンの置換体としては、例えば、5-メチル-2-ノルボルネン、5, 5-ジ

メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等が挙げられる。これらの環状オレフィンの置換体は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

脂環式炭化水素系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、ジェイエスアール（JSR）社製の商品名「アートン」シリーズや日本ゼオン社製の商品名「ゼオノア」シリーズ等が挙げられる。

#### 【0043】

熱可塑性樹脂のひとつである熱可塑性ポリイミド系樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有していれば特に限定されず、例えば、分子主鎖中にイミド結合とエーテル結合とを有するポリエーテルイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とアミド結合とを有するポリアミドイミド樹脂、分子主鎖中にイミド結合とエステル結合とを有するポリエステルイミド樹脂等が挙げられる。これらの熱可塑性ポリイミド系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0044】

熱可塑性樹脂のひとつであるポリエーテルエーテルケトン系樹脂としては、例えば、ジハロゲンベンゾフェノンとヒドロキノンとを重縮合して得られる重合体等が挙げられる。

#### 【0045】

これらの熱可塑性樹脂に含まれる官能基に熱硬化性のものが含まれている場合、その性能を阻害しない範囲内において官能基の一部又は全部が硬化されたものを用いてもよい。

#### 【0046】

次に、樹脂組成物を形成する熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ビスマレイミドトリアジン系樹脂、アルキド系樹脂、フラン系樹脂、メラミン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アニリン系樹脂等が挙げられる。なかでも、エポキシ系樹脂、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂、熱硬化型ポリイミド系樹脂、ユリア系樹脂、アリル系樹脂、ケイ素系樹脂、ベンゾオキサジン系樹脂、フェノール系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ビスマレイミドトリアジン系樹脂等が好適に用いられる。これらの熱硬化性樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0047】

熱硬化性樹脂とは、常温では液状、半固形状又は固形状等であって常温下又は加熱下において流動性を示す比較的低分子量の物質からなっており、この物質が硬化剤、触媒又は熱の作用によって硬化反応や架橋反応等の化学反応を起こして分子量を増大させながら網目状の三次元構造を形成して不溶不融性となる樹脂を意味する。

#### 【0048】

エポキシ系樹脂とは、少なくとも1個のエポキシ基（オキシラン環）を有する有機化合物をいう。エポキシ系樹脂中に含有されるエポキシ基の数としては、1分子当たり1個以上であることが好ましく、1分子当たり2個以上であることがより好ましい。ここで、1分子当たりのエポキシ基の数は、エポキシ系樹脂中のエポキシ基の総数をエポキシ系樹脂中の分子の総数で除算することにより求められる。

#### 【0049】

熱硬化性樹脂のひとつであるエポキシ系樹脂としては、従来公知のエポキシ系樹脂を用いることができ、例えば、芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、グリシジリアクリル型エポキシ樹脂、ポリエステル型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、エポキシ系樹脂として、これらのエポキシ系樹脂の誘導体又は水添加物が用いられてもよい。



## 【0050】

芳香族エポキシ系樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

ビスフェノール型エポキシ系樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。

ノボラック型エポキシ系樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

また、この他には、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル等の芳香族化合物からなるエポキシ系樹脂等も挙げられる。

## 【0051】

脂環族エポキシ系樹脂としては、例えば、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-2-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサノンメタジオキサン、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等が挙げられる。

このような脂環族エポキシ系樹脂のうち市販されているものとしては、例えば、商品名「EHPE-3150」（軟化温度71℃、ダイセル化学工業社製）等が挙げられる。

## 【0052】

脂肪族エポキシ系樹脂としては、例えば、ネオペンチルグリコールのジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、炭素数が2~9（好ましくは2~4）のアルキレン基を有するポリオキシアルキレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等を含む長鎖ポリオールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

## 【0053】

グリシジルエステル型エポキシ系樹脂としては、例えば、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-オキシ安息香酸、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等が挙げられる。

## 【0054】

グリシジルアミン型エポキシ系樹脂としては、例えば、トリグリシジルイソシアヌレート、環状アルキレン尿素のN, N'-ジグリシジル誘導体、p-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、m-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体等が挙げられる。

## 【0055】

グリシジルアクリル型エポキシ系樹脂としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートと、エチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等のラジカル重合性モノマーとの共重合体等が挙げられる。

## 【0056】

ポリエステル型エポキシ系樹脂としては、例えば、1分子当たり1個以上、好ましくは2個以上のエポキシ基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

## 【0057】

この他のエポキシ系樹脂としては、例えば、エポキシ化ポリブタジエン等の共役ジエン化合物を主体とする重合体又はその部分水添物の重合体における不飽和炭素の二重結合をエポキシ化した化合物が挙げられる。

また、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロック又はその部分水添物の重合体ブロックとを同一分子内にもつブロック共重合体において、共役ジエン化合物が有する不飽和炭素の二重結合部分をエポキシ化した化合物等が挙げられる。このような化合物としては、例えば、エポキシ化SBS等が挙げられる。

#### 【0058】

また、この他のエポキシ系樹脂としては、例えば、上記のエポキシ系樹脂の構造中にウレタン結合やポリカプロラクトン結合を導入した、ウレタン変成エポキシ樹脂やポリカプロラクトン変成エポキシ樹脂等が挙げられる。

また、これらのエポキシ系樹脂に対してNBR、CTBN、ポリブタジエン、アクリルゴム等のゴム成分を含有させたゴム変成エポキシ樹脂等もエポキシ系樹脂のひとつである。

#### 【0059】

エポキシ系樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては、従来公知のエポキシ系樹脂用の硬化剤を用いることができ、例えば、アミン化合物、アミン化合物から合成される化合物、3級アミン化合物、イミダゾール化合物、ヒドラジド化合物、メラミン化合物、酸無水物、フェノール化合物、熱潜在性カチオン重合触媒、光潜在性カチオン重合開始剤、ジシアンジアミド及びそれらの誘導体等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。また、硬化剤とともに、アセチルアセトン鉄等の樹脂硬化触媒、として、これらの硬化剤の誘導体を用いられてもよい。

#### 【0060】

エポキシ系樹脂の硬化剤に用いられるアミン化合物としては、例えば、鎖状脂肪族アミン化合物、環状脂肪族アミン、芳香族アミン等が挙げられる。

鎖状脂肪族アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等が挙げられる。

環状脂肪族アミン化合物としては、例えば、メンセンジアミン、イソフォロンジアミン、ビス(4-アミノ3-メチルシクロヘキシル)メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3, 9-ビス(3-アミノプロピル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン等が挙げられる。

芳香族アミン化合物としては、m-キシレンジアミン、 $\alpha$ -(m/pアミノフェニル)エチルアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(4-アミノフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。

#### 【0061】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつであるアミン化合物から合成される化合物としては、例えば、ポリアミノアミド化合物、ポリアミノイミド化合物、ケチミン化合物等が挙げられる。

ポリアミノアミド化合物としては、例えば、上記のアミン化合物とカルボン酸とから合成される化合物等が挙げられる。カルボン酸としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカ二酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジヒドロイソフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等が挙げられる。

ポリアミノイミド化合物としては、例えば、上記のアミン化合物とマレイミド化合物とから合成される化合物等が挙げられる。マレイミド化合物としては、例えば、ジアミノジフェニルメタンビスマレイミド等が挙げられる。

ケチミン化合物としては、例えば、上記のアミン化合物とケトン化合物とから合成される化合物等が挙げられる。

この他に、アミン化合物から合成される化合物としては、例えば、上記のアミン化合物と、エポキシ化合物、尿素化合物、チオ尿素化合物、アルデヒド化合物、フェノール化合物、アクリル系化合物等の化合物とから合成される化合物が挙げられる。

## 【0062】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつである3級アミン化合物としては、例えば、N，N-ジメチルピペラジン、ピリジン、ピコリン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2，4，6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、1，8-ジアザビスシクロ(5，4，0)ウンデセン-1等が挙げられる。

## 【0063】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつであるイミダゾール化合物としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等が挙げられる。

## 【0064】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつであるヒドラジド化合物としては、例えば、1，3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、7，11-オクタデカジエン-1，18-ジカルボヒドラジド、エイコサン二酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等が挙げられる。

## 【0065】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつであるメラミン化合物としては、例えば、2，4-ジアミノ6-ビニル-1，3，5-トリアジン等が挙げられる。

## 【0066】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつである酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2，5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1，2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、ポリアゼライン酸無水物、ポリドデカン二酸無水物、クロレンド酸無水物等が挙げられる。

## 【0067】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつであるフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック、p-クレゾールノボラック、m-ブチルフェノールノボラック、ジシクロペンタジエンクレゾール等が挙げられる。

## 【0068】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつである熱潜在性カチオン重合触媒としては、例えば、イオン性熱潜在性カチオン重合触媒、非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒等が挙げられる。

イオン性熱潜在性カチオン重合触媒としては、例えば、対アニオンとして6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を用いたベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。

非イオン性熱潜在性カチオン重合触媒としては、例えば、N-ベンジルフタルイミド、芳香族スルホン酸エステル等が挙げられる。

## 【0069】

エポキシ系樹脂の硬化剤のひとつである光潜在性カチオン重合開始剤としては、例えば、イオン性光潜在性カチオン重合開始剤、非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤等が挙げられる。

イオン性光潜在性カチオン重合開始剤としては、例えば、オニウム塩、有機金属錯体等が挙げられる。オニウム塩としては、対アニオンとして6フッ化アンチモン、6フッ化リン、4フッ化ホウ素等を用いた芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩等が挙げられる。有機金属錯体としては、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリルシラノール-アルミニウム錯体等が挙げられる。

非イオン性光潜在性カチオン重合開始剤としては、例えば、ニトロベンジルエステル、ス

ルホン酸誘導体、リン酸エステル、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシイミドスルホナート等が挙げられる。

#### 【0070】

熱硬化性樹脂のひとつである熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂としては、例えば、ポリフェニレンエーテル系樹脂を構成するモノマーの一部の官能基がアミノ基、グリシジル基、イソシアネート基等の熱硬化性を有する官能基の中から1種又は2種以上によって置換された樹脂等が挙げられる。官能基が置換された結果、この熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は熱硬化性の性質を示すものであり、この樹脂の官能基が熱硬化した場合には、分子量を増大させながら不可逆的に3次元の網目状構造を形成することによって樹脂が熱硬化性の性質を示す。

なお、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、熱可塑性樹脂として用いられるポリフェニレンエーテル系樹脂とは異なった性質を有する。

これらの熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0071】

熱硬化性樹脂のひとつである熱硬化性ポリイミド系樹脂としては、分子主鎖中にイミド結合を有する樹脂であれば特に限定されず、具体的には、例えば、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸との縮合重合体、芳香族ジアミンとビスマレイミドとの付加重合体であるビスマレイミド樹脂、アミノ安息香酸ヒドラジドとビスマレイミドとの付加重合体であるポリアミノビスマレイミド樹脂、ジシアネート化合物とビスマレイミド樹脂とからなるビスマレイミドトリアジン樹脂等が挙げられる。これらのうち、ビスマレイミドトリアジン樹脂が好適に用いられる。これらの熱硬化性ポリイミド系樹脂は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0072】

熱硬化性樹脂のひとつであるユリア系樹脂としては、尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応で得られる熱硬化性樹脂であれば特に限定されない。

ユリア系樹脂の硬化反応に用いられる硬化剤としては、例えば、顕在性硬化剤、潜在性硬化剤等が挙げられる。顕在性硬化剤としては、例えば、無機酸、有機酸、酸性硫酸ナトリウム等の酸性塩が挙げられる。潜在性硬化剤としては、カルボン酸エステル、酸無水物、塩化アンモニウム、リン酸アンモニウム等の塩が挙げられる。これらのうち、潜在性硬化剤は、貯蔵寿命が長いので好適に用いられる。

#### 【0073】

熱硬化性樹脂のひとつであるアリル系樹脂としては、ジアリルフタレートモノマーの重合及び硬化反応によって得られるものであれば特に限定されない。

ジアリルフタレートモノマーとしては、例えば、オルソ体、イソ体、テレ体が挙げられる。

硬化反応の触媒としては特に限定されないが、例えば、ト-ブチルパーベンゾエートとジ-ト-ブチルパーオキシドとの併用が好適である。

#### 【0074】

熱硬化性樹脂のひとつであるケイ素系樹脂としては、分子鎖中にケイ素-ケイ素結合、ケイ素-炭素結合、シロキサン結合、ケイ素-窒素結合の少なくとも1つを含むものであれば特に限定されない。このようなケイ素系樹脂としては、例えば、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラザン等が挙げられる。

#### 【0075】

熱硬化性樹脂のひとつであるベンゾオキサジン系樹脂としては、一般にBTレジンと呼ばれ、ベンゾオキサジンモノマーのオキサジン環の開環重合によって得られるものであれば特に限定されない。このようなベンゾオキサジンモノマーとしては、例えば、オキサジン環の窒素に対して、フェニル基、メチル基、シクロヘキシル基等の官能基が結合したもの等が挙げられる。

#### 【0076】

本発明の樹脂組成物は、層状珪酸塩を含有する。

なお、本明細書において、層状珪酸塩とは、層間に交換性金属カチオンを有する層状の珪酸塩鉱物を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。

【0077】

層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属カチオンとは、層状珪酸塩の薄片状結晶表面に存在するナトリウムやカルシウム等の金属イオンを意味している。これらの金属イオンは、カチオン性物質とのカチオン交換性を有するので、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の結晶層間に挿入（インターカレート）することができる。

【0078】

層状珪酸塩のカチオン交換容量としては特に限定されないが、50～200ミリ等量／100gであることが好ましい。

カチオン交換容量が50ミリ等量／100g未満であると、カチオン交換によって層状珪酸塩の結晶層間にインターカレートされるカチオン性物質の量が少なくなるために、結晶層間が十分に非極性化（疎水化）されないことがある。また、カチオン交換容量が200ミリ等量／100gを超えると、層状珪酸塩の結晶層間の結合力が強固になりすぎて、層状珪酸塩の薄片状結晶の剥離が困難になる。

【0079】

層状珪酸塩は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂100重量部に対して、0.1～100重量部を含有しており、1～50重量部を含有することが好ましく、5～20重量部を含有することがより好ましい。これによって、得られる樹脂組成物に適度な粘度と高い難燃性を付与することができるとともに、乾燥後の樹脂組成物の機械的強度の低下を防ぐことができる。

層状珪酸塩の含有量が0.1重量部未満だと難燃性を発揮することが困難となり、層状珪酸塩の含有量が100重量部を超えると機械的特性（伸び、伸度）が低下してしまう。

【0080】

また、層状珪酸塩は、下記式（1）で定義される形状異方性効果が大いものであることが好ましい。形状異方性効果の大きい層状珪酸塩を用いることにより、本発明の樹脂組成物は優れた力学的物性を有することができる。

【0081】

形状異方性効果＝薄片状結晶の積層面の表面積／薄片状結晶の積層側面の断面積 （1）

【0082】

形状異方性効果の大きい層状珪酸塩としては、例えば、スメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、パーミキュライト、ハロイサイト等が挙げられる。スメクタイト系粘土鉱物としては、モンモリロナイト、ヘクトライト、サポナイト、バイデライト、ステブンスナイト、ノントロナイト等が挙げられる。

これらのうち、層状珪酸塩として、モンモリロナイト、ヘクトライト、及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。これらの層状珪酸塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0083】

本発明の樹脂組成物は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂と層状珪酸塩との界面面積が十分に大きいことが好ましい。これによって、樹脂と層状珪酸塩の表面との相互作用が大きくなるために、樹脂組成物の熔融粘度が高まり成形性を向上することができる。

【0084】

層状珪酸塩は、樹脂中に均一に分散されているのが好ましく、樹脂中に微細な状態で分散されているのがより好ましい。層状珪酸塩が樹脂中に均一に分散され、又は樹脂中で微細な状態で分散されていることによって、樹脂と層状珪酸塩との界面面積を大きくすることができる。

また、層状珪酸塩は所定数の層を有する薄片状結晶として分散されるため、得られる樹脂組成物の物理的強度を高めることができ、樹脂組成物を薄いシート状等に加工しても高い

物理的強度を得ることができる。更に、分散された層状珪酸塩同士の間隔が適度な距離であることが好ましい。

【0085】

樹脂中に層状珪酸塩を分散させる方法としては、例えば、有機化層状珪酸塩を用いる方法、発泡剤を用いる方法、分散剤を用いる方法等が挙げられる。これらの方法を用いることにより、樹脂中に層状珪酸塩をより均一かつ微細に分散させることができる。

【0086】

層状珪酸塩を分散させる方法のひとつである有機化層状珪酸塩を用いる方法としては、以下に示す化学修飾方法(1)～(6)によって化学修飾された有機化層状珪酸塩を用いる方法が挙げられる。これらの化学修飾方法は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

なお、有機化層状珪酸塩とは、層状珪酸塩を化学修飾することによって樹脂中への分散性が向上されたものをいう。

【0087】

化学修飾方法(1)は、カチオン性界面活性剤によるカチオン交換法とも呼ばれる方法で、具体的には、カチオン性界面活性剤を用いて層状珪酸塩の層間をカチオン交換して、層状珪酸塩の層間を予め疎水化させる方法である。層状珪酸塩の層間が予め疎水化されることによって、層状珪酸塩と低極性樹脂との親和性が高まるため、層状珪酸塩をより均一かつ微細な状態で分散させることができる。

【0088】

このようなカチオン性界面活性剤としては特に限定されず、例えば、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。これらのうち、層状珪酸塩の結晶層間を十分に疎水化できることから、炭素数6以上のアルキルアンモニウムイオンを含有する、炭素数6以上のアルキル鎖を有する4級アンモニウム塩が好適に用いられる。

炭素数6以上のアルキル基を有する4級アンモニウム塩としては、例えば、トリメチルアルキルアンモニウム塩、トリエチルアルキルアンモニウム塩、トリブチルアルキルアンモニウム塩、ジメチルジアルキルアンモニウム塩、ジブチルジアルキルアンモニウム塩、メチルベンジルジアルキルアンモニウム塩、ジベンジルジアルキルアンモニウム塩、トリアルキルメチルアンモニウム塩、トリアルキルエチルアンモニウム塩、トリアルキルブチルアンモニウム塩、芳香環を有する4級アンモニウム塩、トリメチルフェニルアンモニウム等の芳香族アミン由来の4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を2つ有するジアルキル4級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩、ポリプロピレングリコール鎖を1つ有するトリアルキル4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、メチルトリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が好適に用いられる。これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

また、4級ホスホニウム塩としては、例えば、ドデシルトリフェニルホスホニウム塩、メチルトリフェニルホスホニウム塩、ラウリルトリメチルホスホニウム塩、ステアリルトリメチルホスホニウム塩、メチルトリオクチルホスホニウム塩、ジステアリルジメチルホスホニウム塩、ジステアリルジベンジルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの4級ホスホニウム塩は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0089】

化学修飾方法(2)は、化学修飾方法(1)によって化学修飾された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基に対して、この水酸基と化学結合し得る官能基又はこの水酸基との化学的親和性の大きい官能基を分子末端に1個以上有する化合物を用いて化学修飾する方法である。

## 【0090】

水酸基と化学結合し得る官能基又は水酸基との化学的親和性の大きい官能基としては、例えば、アルコキシ基、グリシジル基、カルボキシ基（二塩基性酸無水物も包含する）、水酸基、イソシアネート基、アルデヒド基等が挙げられる。

また、これらの官能基を有する化合物としては、例えば、これらの官能基を有する、シラン化合物、チタネート化合物、グリシジル化合物、カルボン酸類、アルコール類等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

これらの官能基を有するシラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル) $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0091】

化学修飾方法（3）は、化学修飾方法（1）によって化学修飾された有機化層状珪酸塩の結晶表面に存在する水酸基に対して、この水酸基と化学結合し得る官能基又はこの水酸基と化学的親和性の大きい官能基と、反応性官能基を分子末端に1個以上有する化合物とを用いて化学修飾する方法である。

## 【0092】

化学修飾方法（4）は、化学修飾方法（1）によって化学修飾された有機化層状珪酸塩の結晶表面に対して、アニオン性界面活性を有する化合物を用いて化学修飾する方法である。

このようなアニオン性界面活性を有する化合物としては、イオン相互作用により層状珪酸塩を化学修飾できるものであれば特に限定されず、例えば、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、不飽和アルコール硫酸エステル塩等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0093】

化学修飾方法（5）は、アニオン性界面活性を有する化合物のうち、分子鎖中のアニオン部位以外に反応性官能基を1個以上有する化合物を用いて化学修飾する方法である。

## 【0094】

化学修飾方法（6）は、化学修飾方法（1）～化学修飾方法（5）のいずれか1つの方法で化学修飾された有機化層状珪酸塩に対して、層状珪酸塩と反応可能な官能基を有する樹脂を添加し、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂として用いる方法である。

## 【0095】

層状珪酸塩を分散させる方法のひとつである発泡剤を用いる方法は、樹脂と層状珪酸塩との混合状態で発泡剤を用いて樹脂を発泡させ、その発泡エネルギーを層状珪酸塩の分散エネルギーに転換する方法である。このような発泡剤としては、例えば、気体状発泡剤、易揮発性液状発泡剤、加熱分解型固体状発泡剤等が挙げられる。これらの発泡剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

発泡剤を用いる方法としては、例えば、樹脂と層状珪酸塩との混合状態に対して気体状発

泡剤を高圧下で含浸させた後、この気体状発泡剤を発泡させる方法、層状珪酸塩の層間に予め加熱分解型発泡剤を含有させ、その加熱分解型発泡剤を加熱により分解させて発泡させる方法等が挙げられる。

【0096】

樹脂中に分散される前の層状珪酸塩は、直径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。層状珪酸塩の直径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることによって樹脂と層状珪酸塩との界面面積をより大きくすることができる。

なお、層状珪酸塩の直径は、樹脂組成物の断面を電子顕微鏡等で観察することによって測定される。

【0097】

樹脂中に分散された層状珪酸塩は、その積層数が5層以下であることが好ましく、3層以下であることがより好ましく、1層であることが更に好ましい。層状珪酸塩が樹脂中に5層以下で分散されることによって樹脂と層状珪酸塩との界面面積をより大きくすることができる。

なお、5層以下の積層体とは、具体的には、層状珪酸塩の薄片状結晶間の相互作用が弱められたために薄片状結晶が5層以下となった状態であることを意味する。

【0098】

また、5層以下の層状珪酸塩として樹脂中に分散された割合は、10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。

樹脂中の層状珪酸塩の割合が10%未満だと、樹脂組成物の強度が低下してしまう場合がある。

ここで、5層以下の積層体として分散している層状珪酸塩の割合Zは、本発明の樹脂組成物を透過型電子顕微鏡により5万～10万倍に拡大して観察されたもので、一定面積中において観察できる層状珪酸塩の積層体の全層数X、及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(2)から算出することができる。

【0099】

$$Z(\%) = (Y/X) \times 100 \quad (2)$$

【0100】

樹脂中に分散された層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定される(001)面の平均層間距離が3～5 nmであることが好ましい。なお、層状珪酸塩の平均層間距離とは、層状珪酸塩の薄片状結晶を層とみなした場合における層間の距離の平均を意味し、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影等の広角X線回折測定法により算出される距離である。

また、平均層間距離が5 nmを超えると、層状珪酸塩の薄片状結晶が層ごとに分離されて層状珪酸塩の相互作用が無視できるほど弱まるので、燃焼時の被膜形成が遅くなり、難燃性の向上が十分に得られないことがある。

【0101】

また、層状珪酸塩の平均層間距離が3～5 nmであり、かつ、層状珪酸塩の一部又は全部が5層以下の積層体として分散することにより、樹脂と層状珪酸塩との界面面積は十分に大きく、かつ、層状珪酸塩の薄片状結晶間の距離は適度なものとなる。このため、樹脂組成物において、公知の無機充填材を用いたときよりも高い力学的物性及び難燃性を得ることができる。

【0102】

本発明の樹脂組成物は、無機粉末を含有する。

なお、本明細書において、無機粉末は、無機物質からなる微細な粉末を意味し、天然物であってもよく、合成物であってもよい。

【0103】

無機粉末は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂100重量部に対して、10～150重量部を含有している。これによって、得られる樹脂組成物が高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮することができる。



無機粉末の含有量が10重量部未満だと誘電正接が大きくなり、無機粉末の含有量が150重量部を超えると機械的特性(伸び、伸度)が低下してしまう。

【0104】

無機粉末の誘電率は3.5以下であることが好ましい。誘電率が3.5を超えると、得られる樹脂組成物が高周波環境下で高い接続信頼性を得ることが困難になってしまう。

【0105】

無機粉末の誘電正接は0.015以下であることが好ましい。誘電正接が0.015を超えると、得られる樹脂組成物が高周波環境下で高い接続信頼性を得ることが困難になってしまう。

【0106】

このような無機粉末としては、コーゼライト、ウイレマイト、珪酸、フォルステライト、アノルサイト、ウォーラストナイトが挙げられる。これらのうち、誘電性接が低く、高周波環境下でも高い接続信頼性を得られる樹脂組成物を得ることができるという点から、コーゼライト、ウイレマイトが好適に用いられる。これらの無機粉末は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0107】

無機粉末は、樹脂中に均一に分散されているのが好ましく、樹脂中に微細な状態で分散されているのがより好ましい。樹脂中に均一に分散されていることによって、樹脂組成物が高周波環境下でもより高い接続信頼性を得ることができる。

【0108】

無機粉末は、樹脂中に分散される前の状態での粒径が $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.8\sim 2.0\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.8\sim 1.0\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

なお、無機粉末の直径は、樹脂組成物の断面を電子顕微鏡等で観察することによって測定される。

【0109】

樹脂中に無機粉末を分散させる方法としては、例えば、樹脂中に層状珪酸塩を分散させる方法と同様な方法が挙げられる。

【0110】

本発明の樹脂組成物は、層状珪酸塩及び無機粉末等の固形物を含有することによって、気体分子に対するバリア性を高めることができる。すなわち、樹脂中に固体物が含有されることによって固体分子が気体分子の拡散を妨げ、気体分子が樹脂組成物中へ拡散することを阻害することができる。

同様に、層状珪酸塩及び無機粉末等の固形物を含有することによって気体分子以外に対するバリア性も向上し、耐溶剤性、吸湿性、吸水性等が向上する。これにより、例えば、多層プリント配線板での銅回路からの銅のマイグレーションを抑制することができる。更に、樹脂中の微量添加物が表面にブリードアウトしてメッキ不良等の不具合が発生することを抑制することもできる。

【0111】

本発明の樹脂組成物は、誘電率が3.5以下である。

誘電率が3.5以下であることによって高い絶縁性を有することができる。

【0112】

本発明の樹脂組成物は、誘電正接が0.015以下である。

誘電正接が0.015以下であることによって高周波環境下でも高い接続信頼性を得ることができる。

なお、誘電正接とは、例えば樹脂シート等からなる絶縁体(誘電体)に対して高周波電圧をかけた際に生ずるエネルギー損失の程度を示す絶縁体固有の値であり、誘電正接の値が低いほどその高周波に対する絶縁性が高いことを示す。

【0113】

本発明の樹脂組成物は、熱膨張率が $50\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、 $35\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下がよ

り好ましい。

熱膨張率が $50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることによって高温下でも形状安定性を保つことができる。

#### 【0114】

本発明の樹脂組成物は、ASTM E 1354に準拠して求めた降伏点応力が $4.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上であることが好ましく、 $15.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上であることがより好ましい。この値は、樹脂組成物を $50 \text{ kW}/\text{m}^2$ の輻射加熱条件で30分間加熱することによって得られた燃焼残渣を速度 $0.1 \text{ cm}/\text{s}$ で圧縮した際の降伏点応力の値である。

降伏点応力が $4.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以上であることによって、微小な力では燃焼残渣が崩壊しにくく、燃焼終了時まで燃焼残渣がその形状を保持することができる。

#### 【0115】

また、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、その性能を阻害しない範囲において、添加剤として、難燃剤、熱可塑性エラストマー類、架橋性ゴム、オリゴマー類、造核剤、酸化防止剤（老化防止剤）、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃助剤、帯電防止剤、防曇剤、充填剤、軟化剤、可塑剤、着色剤等が添加されてもよい。これらはそれぞれ単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0116】

添加剤のひとつである難燃剤としては、ハロゲン系組成物を含有しない難燃剤であることが好ましい。なお、難燃剤の製造工程上の都合等により微量のハロゲンが混入することは構わない。

#### 【0117】

難燃剤の含有量は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂100重量部に対して $0.1 \sim 100$ 重量部であることが好ましく、 $5 \sim 80$ 重量部であることがより好ましく、 $10 \sim 70$ 重量部であることが更に好ましい。難燃剤の含有量がこの範囲内にあると、本発明の樹脂組成物は、力学的物性、電気物性、工程適性等に悪影響を与えずに充分な難燃性を発現することができる。

#### 【0118】

添加剤のひとつである難燃剤としては、例えば、金属水酸化物、金属酸化物、リン系化合物、窒素系化合物、層状複水和物等が挙げられる。これらの難燃剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドーソナイト、アルミン酸化カルシウム、2水和石こう、水酸化カルシウム等が挙げられる。

リン系化合物としては、例えば、赤リンやポリリン酸アンモニウム等が挙げられる。

窒素系化合物としては、例えば、メラミン、メラミンシアヌレート、メラミンイソシアヌレート、リン酸メラミン及びこれらに表面処理が施したメラミン誘導体等が挙げられる。

層状複水和物としては、例えば、ハイドロタルサイト等が挙げられる。

#### 【0119】

これらの難燃剤のうち、金属水酸化物、メラミン誘導体が好適に用いられる。また、金属水酸化物のうち、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムがより好適に用いられ、これらは各種の表面処理剤により表面処理が施されたものでもよい。

このような表面処理剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、PVA系表面処理剤、エボキシ系表面処理剤等が挙げられる。

#### 【0120】

添加剤のひとつである熱可塑性エラストマー類としては、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等が挙げられる。

また、樹脂組成物との相容性を高めるために、これらの熱可塑性エラストマーの官能基を置換したしたものを用いてもよい。これらの熱可塑性エラストマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0121】

添加剤のひとつである架橋性ゴムとしては、例えば、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。

また、樹脂組成物との相容性を高めるために、これらの架橋性ゴムの官能基を置換したものを用いてもよい。官能基を置換した架橋性ゴムとしては特に限定されず、例えば、エポキシ変性ブタジエンゴムやエポキシ変性ニトリルゴム等が挙げられる。これらの架橋性ゴムは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0122】

添加剤のひとつであるオリゴマー類としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンオリゴマー等が挙げられる。これらのオリゴマー類は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

#### 【0123】

本発明の樹脂組成物の製造方法としては特に限定されないが、例えば、樹脂、層状珪酸塩、無機粉末等を有機溶媒中で混合し、有機溶媒を留去する方法が挙げられる。これらを混合するには、遊星式攪拌装置、押出機、ホモジナイザー、メカのケミカル攪拌機、2本ロール、バンバリーミキサー等が好適に用いられる。

#### 【0124】

本発明の樹脂組成物の製造に用いられる有機溶媒及びその量は、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂の少なくとも1種からなる樹脂、層状珪酸塩、無機粉末の種類に応じて特に限定されないが、一般的に有機溶媒は、樹脂100重量部に対して、30～1000重量部が好適に用いられる。また、有機溶媒の使用量は、層状珪酸塩よりも多いことが好ましい。有機溶剤が30重量部未満であると樹脂組成物の溶液の粘度が高すぎるために塗工が困難となる。また、有機溶剤が1000重量部を超えると、樹脂組成物の溶液を塗工する際に塗工不良が生じたり、厚膜化が困難となったりすることがある。

#### 【0125】

本発明の樹脂組成物は、必要により、適宜メチルエチルケトン等の溶媒を加えることによってコーティング剤として使用することができる。このようなコーティング剤もまた本発明のひとつである。

また、本発明の樹脂組成物は高周波環境下でも高い接続安定性を有することから、樹脂組成物を例えばキャスト法や押し出し成形法等により加工することによって樹脂シートとして使用することができる。このような樹脂シートもまた本発明の1つである。なお、本明細書において、シートとは、平面状の材料を意味し、フィルム状のものも含まれる。

#### 【0126】

本発明の樹脂シートは、強酸又は酸化剤によって表面が粗化されたものであることが好ましい。粗化されることによって樹脂シートの表面に凹凸が形成され、絶縁体として用いる場合、樹脂シートの表面に加工したメッキ等の金属薄膜が高い接着性を有することができる。

#### 【0127】

樹脂シートの表面を粗化する方法としては、例えば、過マンガン酸ナトリウム等の強酸や酸化剤を用いる方法が挙げられる。

#### 【0128】

過マンガン酸ナトリウムを用いて樹脂シートの表面を粗化する方法の例を以下に述べる。樹脂シートを90℃の真空中で $9.8 \times 10^4$  Paでラミネート加工を施した後、170℃で30～120分間加熱することによって樹脂シートを熱硬化させる。次に、60～70 g/lの過マンガン酸ナトリウム、40～80 g/lの水酸化ナトリウムを含有する水溶液を用いて、樹脂シートを70～85℃で15分間浸漬させる。

このような樹脂シートの表面を粗化する方法は複数回行うことができ、表面の凹凸を効率よく形成することができる。

#### 【0129】

また、表面が粗化された樹脂シートに金属薄膜を設ける方法として、例えば、上記の粗化された樹脂組成物に対して銅メッキを設けた後、150～180℃で0.5～2時間加熱する方法が挙げられる。このように金属薄膜を設けられた樹脂シートは、金属薄膜と樹脂組成物との密着力が0.5kg/cm以上であることが好ましい。

#### 【0130】

本発明の樹脂組成物を絶縁性の樹脂シートとして用いる場合、樹脂シートとしては、例えば、樹脂組成物中に分散前の層状珪酸塩又は無機粉末の直径等を規定したものが挙げられる。

層状珪酸塩の直径を規定した樹脂シートとしては、例えば、樹脂組成物中に分散前の層状珪酸塩の直径が0.5μm以下である樹脂組成物からなる樹脂シート等が挙げられる。

無機粉末の直径を規定した樹脂シートとしては、例えば、樹脂組成物中に分散前の無機粉末の直径が0.5μm以下である樹脂組成物からなる樹脂シートが挙げられる。

#### 【0131】

また、樹脂シートは複数の層からなるものが好ましく、複数の層からなる樹脂シートとしては、例えば、特定の層状珪酸塩又は無機粉末を用いた層を含むものが挙げられる。

特定の層状珪酸塩を含む樹脂シートとしては、例えば、樹脂組成物中に含有される層状珪酸塩がモンモリロナイト、ヘクトライト、及び膨潤性マイカからなる群より選択される少なくとも1種からなり、樹脂組成物中に分散前の層状珪酸塩の直径が0.5μm以上である樹脂組成物からなる厚さ5μm以下の層と、樹脂組成物中に分散前の層状珪酸塩の直径が0.1μm以下である樹脂組成物からなる層とを含む樹脂シートが挙げられる。

特定の無機粉末を含む樹脂シートとしては、例えば、樹脂組成物中に含有される無機粉末がコージェライト、ウイレマイト、珪酸、フォーステライト、アノルサイト、及びウォラストナイトからなる群より選択される少なくとも1種からなり、樹脂組成物中に分散前の無機粉末の直径が2μm以下である樹脂組成物からなる厚さ5μm以下の層と、分散前の無機粉末の直径が0.5μm以下である樹脂組成物からなる層とを含む樹脂シートが挙げられる。

#### 【0132】

複数の層からなる樹脂シートは、その表層部分が大きな直径の層状珪酸塩又は無機粉末を有する層であることが好ましい。これによって、表面を粗化したときに大きな凹凸を形成することができる。

#### 【0133】

また、このような樹脂シートを絶縁層として用いる配線基板も本発明の1つである。

#### 【0134】

##### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0135】

##### (実施例1)

以下の方法によって絶縁基板用材料を作製した。

まず、以下の化合物を、溶媒であるメチルエチルケトン200重量部に添加して溶解させ、攪拌機を用いて1時間均一に攪拌した後、脱泡することによって樹脂組成物を得た。r/>

## ・樹脂

ビスフェノールF型エポキシ樹脂 57.7重量部

BTレジン 15.7重量部

ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル 15.7重量部

## ・層状珪酸塩

ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性  
フッ素マイカ（平均粒子径0.5 $\mu$ m） 7.7重量部

## ・無機粉末

フォスフェライト（平均粒子径0.5 $\mu$ m） 60重量部

## ・樹脂硬化剤

 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2.1重量部

## ・樹脂硬化触媒

アセチルアセトン鉄 1.1重量部

## 【0136】

次に、以下の方法によって樹脂組成物の塗工処理を行った。

得られた樹脂組成物をドクターブレード法によってポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗工後、乾燥することによって厚さ24 $\mu$ mの樹脂フィルムを得た。なお、ドクターブレード条件は、乾燥温度70℃、塗工速度0.3m/minとした。得られた複数の樹脂フィルムを積層した状態で厚さ0.6mmのコア材に対して真空ラミネート処理を行い、厚さ2mmの樹脂層をコア材上に形成した。なお、ラミネート処理は、90℃、9.8 $\times 10^4$  Paの条件で10秒間行った。ラミネート処理後、170℃で60分間加熱することによって樹脂シートを熱硬化させることによって絶縁基板用材料を得た。

## 【0137】

次に、以下の方法によって絶縁基板用材料上の樹脂層の粗化処理を行った。

得られた絶縁基板用材料を80℃の水中に5分間浸漬した後、65g/lの過マンガン酸ナトリウム、50g/lの水酸化ナトリウムを含有する80℃の水溶液に15分間浸漬した。

## 【0138】

さらに、以下の方法によって、メッキ処理を施した。

粗化処理を行った絶縁基板用材料に対して、35℃で10分間、触媒をパラジウムとした無電解メッキを行うことによって、厚さ0.8 $\mu$ mの無電解メッキ銅層を形成した。その後、この無電解銅メッキ層の上に、2A/dm<sup>2</sup>で70分間電気メッキを行い、厚さ24 $\mu$ mの電気メッキ銅層を形成した。

メッキ銅層を形成した後、150℃で1時間加熱することによって樹脂層とメッキ銅層との密着力を高めた。

## 【0139】

（実施例2）

実施例1で用いた無機粉末を平均粒子径が0.5 $\mu$ mのコージェライト50重量部としたこと以外は実施例1と同様にし、絶縁基板用材料を得た。

## 【0140】

（実施例3）

実施例1で用いた無機粉末を平均粒子径が0.5 $\mu$ mのウイレマイト60重量部としたこと以外は実施例1と同様にし、絶縁基板用材料を得た。

## 【0141】

## (実施例4)

実施例1で用いた無機粉末を平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ の合成シリカ50重量部としたこと以外は実施例1と同様にし、絶縁基板用材料を得た。

## 【0142】

## (実施例5)

以下の方法によって絶縁基板用材料を作製した。

まず、下記成分からなる樹脂組成物を押出機中で $100^{\circ}\text{C}$ に加熱して熔融させた。その後、熔融した樹脂組成物をストランド状に押出し、押出された樹脂組成物をペレタイザーを用いてペレット化した。

## ・樹脂

ビスフェノールA型エポキシ樹脂

90重量部

## ・層状珪酸塩

ジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト (平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ )

10重量部

## ・無機粉末

合成シリカ (平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ )

70重量部

## ・難燃剤

水酸化マグネシウム

70重量部

## 【0143】

得られたペレット240重量部を、メチルエチルケトン240重量部とジメチルホルムアミド (DMF) 240重量部からなる溶媒に溶解させ、得られたペレット240重量部に対して下記の樹脂硬化剤と樹脂硬化触媒を添加した。その後、攪拌機を用いて1時間均一に攪拌し、脱泡することによって樹脂組成物を得た。

## ・樹脂硬化剤

ジシアンジアミド

3重量部

## ・樹脂硬化触媒

2-エチル-4-メチルイミダゾール

3重量部

## 【0144】

次に、以下の方法によって樹脂組成物の塗工処理を行った。

得られた樹脂組成物をドクターブレード法によってポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に塗工後、乾燥することによって厚さ $24\mu\text{m}$ の樹脂フィルムを得た。なお、ドクターブレード条件は、乾燥温度 $70^{\circ}\text{C}$ 、塗工速度 $0.3\text{m}/\text{min}$ とした。

得られた複数の樹脂フィルムを積層した状態で厚さ $0.6\text{mm}$ のコア材に対して真空ラミネート処理を行い、樹脂組成物からなる厚さ $2\text{mm}$ の樹脂層をコア材上に形成した。なお、ラミネート処理は、 $90^{\circ}\text{C}$ 、 $9.8 \times 10^4\text{Pa}$ の条件で10秒間行った。ラミネート処理後、 $170^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱することによって樹脂層を熱硬化させることによって絶縁基板用材料を得た。

## 【0145】

次に、以下の方法によって絶縁基板用材料上の樹脂層の粗化処理を行った。

得られた絶縁基板用材料を $80^{\circ}\text{C}$ の水中に5分間浸漬した後、 $65\text{g}/\text{l}$ の過マンガン酸ナトリウム、 $50\text{g}/\text{l}$ の水酸化ナトリウムを含有する $80^{\circ}\text{C}$ の水溶液に15分間浸漬した。

## 【0146】

さらに、以下の方法によって、メッキ処理を施した。

粗化処理を行った絶縁基板用材料に対して、 $35^{\circ}\text{C}$ で10分間、触媒をパラジウムとして

無電解メッキを行うことによって、厚さ $0.8\mu\text{m}$ の無電解メッキ銅層を形成した。その後、この無電解銅メッキ層の上に、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で70分間電気メッキを行い、厚さ $24\mu\text{m}$ の電気メッキ銅層を形成した。

【0147】

(実施例6)

実施例1で用いた層状珪酸塩をジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された天然モンモリロナイト(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )7.7重量部、無機粉末を平均粒子径が $1\mu\text{m}$ のフォスファイト50重量部としたこと以外は実施例1と同様の方法によって樹脂組成物(A)を得た。

また、実施例1で用いた層状珪酸塩をジステアリルジメチル4級アンモニウム塩で有機化処理が施された膨潤性フッ素マイカ(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )7.7重量部、無機粉末を平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ のフォスファイト50重量部としたこと以外は実施例1と同様の方法によって樹脂組成物(B)を得た。

【0148】

次に、以下の方法によって樹脂組成物の塗工処理を行った。

得られた樹脂組成物(A)をドクターブレード法によってPETフィルム上に乾燥後の厚さが $4\mu\text{m}$ となるように塗工し、乾燥を行った。なお、ドクターブレード条件は、乾燥温度 $70^\circ\text{C}$ 、塗工速度 $0.3\text{m}/\text{min}$ とした。

次に、PETフィルムに塗工された樹脂組成物(A)の上に、ドクターブレード法によって乾燥後の厚さが $20\mu\text{m}$ となるように樹脂組成物(B)を塗工し、乾燥を行うことによって厚さ $24\mu\text{m}$ の樹脂フィルムを得た。なお、ドクターブレード条件は、乾燥温度 $80^\circ\text{C}$ 、塗工速度 $0.2\text{m}/\text{min}$ とした。

得られた複数の樹脂フィルムを積層した状態で厚さ $0.6\text{mm}$ のコア材に対して真空ラミネート処理を行うことによって、樹脂組成物からなる厚さ $2\text{mm}$ の樹脂シートをコア材上に形成した。なお、ラミネート処理は、 $90^\circ\text{C}$ 、 $9.8\times 10^4\text{Pa}$ の条件で10秒間行った。ラミネート処理後、 $170^\circ\text{C}$ で60分間加熱することによって樹脂シートを熱硬化させることによって絶縁基板用材料を得た。

【0149】

次に、実施例1と同様の方法によって、粗化処理、メッキ処理等を行った。

【0150】

(比較例1)

実施例1で用いた層状珪酸塩及び無機粉末をともに用いず、更に、平均粒子径が $50\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム7.7重量部を添加したこと以外は実施例1と同様にした。

【0151】

上述の実施例及び比較例で得られた絶縁基板用材料に用いた樹脂層部分を別途シート状に加工した樹脂シートを試験片として、以下の方法によって測定又は評価を行った。

【0152】

(誘電率の測定)

厚さ $2\text{mm}$ の樹脂シートの試験片に対し、空洞共振器法によって $1\text{GHz}$ の条件下での誘電率を測定した。

【0153】

(誘電正接の測定)

厚さ $2\text{mm}$ の樹脂シートの試験片に対し、空洞共振器法によって $1\text{GHz}$ の条件下での誘電正接を測定した。

【0154】

(熱膨張率の測定)

厚さ $2\text{mm}$ の樹脂シートの試験片に対して、TMA(Thermo Mechanical Analysis)装置を用いて、 $0\sim 300^\circ\text{C}$ まで昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したときの $RT\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲での線膨張率を測定した。

【0155】

(層状珪酸塩の平均層間距離の測定)

厚さ2mmの樹脂シートの試験片に対して、X線回折測定装置を用いて、試験片中に含有する層状珪酸塩の回折から得られる回折ピーク(2θ)に基づいて、層状珪酸塩の(001)面の間隔dを測定した。なお、間隔dは下記式(3)のブラッグの回折式により求められ、得られた間隔dを層状珪酸塩の平均層間距離(nm)とした。

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

(上記式(3)中、λは0.154であり、θは回折角を表す。)

【0156】

(5層以下に分散している層状珪酸塩の割合の測定)

厚さ100μmの樹脂シートの試験片に対して、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて10万倍で観察したときに5層以下に分散している層状珪酸塩の割合(Z:単位%)を測定した。なお、樹脂シート中で5層以下に分散している層状珪酸塩の割合は、一定面積中で観察される層状珪酸塩の積層体の全層数X、及び5層以下の積層体として分散している積層体の層数Yを計測することにより、下記式(4)から算出することができる。

【0157】

$$Z(\%) = (Y/X) \times 100 \quad \text{式(4)}$$

【0158】

(粗化状態)

厚さ2mmの樹脂シートの試験片を厚さ方向に切断し、その断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察することによって試験片表面の樹脂シートの凹凸の深さを、凸部の高さの平均値を算出して求めた。

【0159】

(剥離接着強度の測定)

厚さ2mmの樹脂シートの試験片を用い、カッターによって試験片の表面に形成された銅層を1cm幅で切断した。その後、銅層の切断箇所付近をツイザーでクランプし、試験片の表面に対して垂直方向に引っ張った時の剥離接着強度を測定した。なお、引張速度を50m/minとした。

【0160】

(燃焼時の形状保持性の評価)

厚さ2mmの樹脂シートの試験片を100mm×100mmに裁断し、ASTM E 1354「建築材料の燃焼性試験方法」に準拠して、試験片をコーンカロリメーターによって50kW/m<sup>2</sup>の熱量を加えて燃焼させた。燃焼前後の試験片の形状変化を目視で観察し、下記判定基準により燃焼時の形状保持性を評価した。

○:形状変化は微少であった。

×:形状変化が激しかった。

【0161】

表1にそれぞれの測定、評価の結果を示す。

【0162】

【表1】



	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6		比較例
						A	B	
樹脂層の構成材料	樹脂	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	57.7	57.7	57.7	57.7	57.7	57.7
		BTレジン	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7
		ネオペンチルダリコールジグリシジルエーテル	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7
		ビスフェノールA型エポキシ樹脂			90			
	層状珪酸塩	膨潤性フッ素マイカ	7.7	7.7	7.7		7.7	
		天然モンモリロナイト			10	7.7		
	無機粉末	フォルスデライト	60			50	50	
		コーゼライト		50				
		ウレイマイト			60			
		合成シリカ			50			
測定結果	樹脂硬化剤	γ-グリントキシプロポルトリメトキシシラン	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
		ジシアジンジアミド			3			
	樹脂硬化触媒	アセチルアセトン鉄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		2-エチル-4-メチルイミダゾール			3			
	難燃剤	水酸化マグネシウム			70			
	その他	炭酸カルシウム						7.7
	溶媒	メチルエチルケトン	200	200	200	200	200	200
		DMF			240			
	誘電率		3.3	3	3.3	3.4	3.4	3.5
	誘電正接		0.012	0.013	0.007	0.010	0.010	0.025
測定結果	熱膨張率(ppm/°C)		40	35	35	40	40	100
	層状珪酸塩の平均層間距離(nm)		3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<	3.5<
	層状珪酸塩の割合(%)		10<	10<	10<	10<	10<	10<
	表面の凹凸の深さ(μm)		2.5	2.0	2.0	1.0	1.0	0.5
	剥離強度(N/m)		58.8	68.6	68.6	78.4	19.6	19.6
測定結果	燃焼時の形状保持性		○	○	○	○	○	○

【0163】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物は、高い絶縁性を有するとともに、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮することができるので、高周波環境下でも絶縁層として高い接続信頼性を得ることができる。

また、本発明の樹脂シートは、本発明の樹脂組成物から構成され、高い絶縁性を有するとともに、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮することができるので、高周波環境下でも絶縁層として高い接続信頼性を得ることができる。

また、本発明の配線基板は、本発明の樹脂シートから構成され、高い絶縁性を有するとともに、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮することができるので、高周波環境下でも絶縁層として高い接続信頼性を得ることができる。

また、本発明のコーティング剤は、本発明の樹脂組成物から構成され、高い絶縁性を有するとともに、高周波環境下でも高い接続信頼性を発揮することができるので、高周波環境下でも絶縁層として高い接続信頼性を得ることができる。

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C O 9 D 7/12  
 C O 9 D 201/00  
 H O 1 B 3/00

F I

C O 9 D 5/25  
 C O 9 D 7/12  
 C O 9 D 201/00  
 H O 1 B 3/00

テーマコード (参考)

A

F ターム(参考) 4J002 BC031 BF051 BK001 CC041 CC161 CD001 CE001 CF211 CH091 CM021  
 CM041 CN011 CN031 CP031 DA057 DE077 DE087 DE147 DJ006 EU187  
 EU197 FA006 FD137 GH01 GQ00  
 4J038 CC031 CC032 CF101 CR011 DA041 DA141 DB001 DD181 DF001 DF051  
 DF052 DJ001 DJ021 DJ041 DK011 DL031 HA156 HA216 HA546 HA556  
 JB11 KA08 KA12 KA20 NA14 NA21 PA19  
 5G303 AA05 AB06 AB07 AB17 BA12 CA01 CA04 CA09 CB01 CB30

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-244510

(43)Date of publication of application : 02.09.2004

(51)Int.Cl.

C08L101/00  
C08J 7/00  
C08K 3/34  
C08K 7/00  
C09D 5/25  
C09D 7/12  
C09D201/00  
H01B 3/00

(21)Application number : 2003-035729

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.2003

(72)Inventor : AKAHO KAZUNORI  
YONEZAWA MITSU HARU

(54) RESIN COMPOSITION, RESIN SHEET, WIRING BOARD AND COATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition which has a high insulating property and exerts a high connection reliability even under a high-frequency environment, and a coating agent to prepare a resin sheet and to provide a wiring board. SOLUTION: The resin composition comprises 100 pts.wt. resin comprising at least one selected from a thermoplastic resin or a thermosetting resin, 0.1-100 pts.wt. phyllosilicate and 10-150 pts.wt. inorganic powder and has a dielectric constant of  $\leq 3.5$ , a dielectric loss tangent of  $\leq 0.015$  and a coefficient of thermal expansion of  $\leq 50$  ppm/ $^{\circ}$  C. The resin sheet, the wiring board and the coating agent are each made of the resin composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office